

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR05/000859

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0021258
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

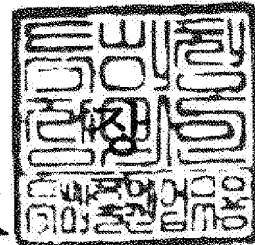
출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0021258 호
Application Number 10-2004-0021258

출 원 일 자 : 2004년 03월 29일
Date of Application MAR 29, 2004

출 원 인 : 한화석유화학 주식회사
Applicant(s) HANWHA CHEMICAL CORPORATION

2005 년 06 월 09 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2004.03.29

【발명의 국문명칭】 반도체 얇은 트렌치 소자 분리 공정용 화학적 기계적 연마 슬러리

【발명의 영문명칭】 Chemical mechanical polishing slurry composition for shallow trench isolation process of semiconductor

【출원인】

【명칭】 한화석유화학 주식회사

【출원인코드】 1-1998-112962-9

【대리인】

【성명】 권오식

【대리인코드】 9-2003-000620-6

【대리인】

【성명】 박창희

【대리인코드】 9-2004-000063-0

【발명자】

【성명의 국문표기】 남호성

【성명의 영문표기】 NAM, Ho-Seong

【주민등록번호】 670515-1347819

【우편번호】 305-720

【주소】 대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 108-501

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이진서

【성명의 영문표기】 LEE, Jin-Seo

【주민등록번호】	690226-1042311		
【우편번호】	305-720		
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 108-1204		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	안귀룡		
【성명의 영문표기】	AHN,Gui-Ryong		
【주민등록번호】	720321-1382912		
【우편번호】	302-739		
【주소】	대전광역시 서구 만년동 상아아파트 107-702		
【국적】	KR		
【심사청구】	청구		
【취지】	<p>특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인</p> <p>권오식 (인) 대리인</p> <p>박창희 (인)</p>		
【수수료】			
【기본출원료】	19 면	38,000 원	
【가산출원료】	0 면	0 원	
【우선권주장료】	0 건	0 원	
【심사청구료】	12 항	493,000 원	
【합계】	531,000 원		

【요약서】

【요약】

본 발명은 얇은 트렌치 소자 분리용 화학적 기계적 연마 슬러리에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로는 탈이온수, 연마입자, 연마입자 분산제로 구성된 연마제 수용액과 카르복실산 폴리머계 화합물, 함질소 유기 환상형 화합물, 아민계 화합물로 구성된 첨가제 수용액으로 얇은 트렌치 소자 분리용 화학적 기계적 연마 슬러리에 관한 것이다. 본 발명에 따른 슬러리는 제거 선택비를 높이기 위해 아크릴산 폴리머계 화합물에 함질소 유기 환상형 화합물을 첨가하여 질화막의 연마 속도를 현격히 낮추고 실리콘 산화막 수화 가속제인 아민계 화합물을 첨가하여 실리콘 산화막의 제거 속도를 높여 선택비가 향상된 화학적 기계적 연마 슬러리를 제공할 수 있다.

【색인어】

트렌치, 소자, 연마, 슬러리, 폴리 아크릴산, 함질소 유기 환상형 화합물, 아민

【명세서】

【발명의 명칭】

반도체 얇은 트렌치 소자 분리 공정용 화학적 기계적 연마 슬러리{Chemical mechanical polishing slurry composition for shallow trench isolation process of semiconductor}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명의 목적은 얇은 트렌치 소자 분리를 위한 화학적 기계적 연마 슬러리에 있어서, 실리콘 산화막을 선택적으로 제거하는데 유용한 화학적 기계적 연마 슬러리를 제공하는데 있다.

<2> 최근 몇 년간 반도체 기술의 발달과 함께 소자의 미세화 및 고집적화가 한층 가속화되었다. 메모리 반도체(memory semiconductor)인 경우 집적도가 점점 증가하면서 캐패시터(capacitor)의 용량을 증가시키기 위해 캐패시터의 위치가 CUB(Capacitor Under Bit line)에서 COB(Capacitor Over Bit line)로, 캐패시터의 형태가 실린더(cylinder) 구조로 바뀌고, 로직칩(logic chip)에서는 다층 배선을 사용함에 따라 쌓는 과정들이 연속적으로 수반되기 때문에, 이러한 공정 후 웨이퍼에는 표면 단차가 발생하게 된다. 이 표면 단차에 의해 후속 공정에 많은 문제점을 야기한다. 이런 문제점들을 제거하기 위해 화학적 기계적 연마(Chemical

Mechanical Polishing, 'CMP') 공정을 도입시켜 평탄화(planarization)시킨다.

<3> 화학적 기계적 연마 공정이 사용되는 공정 중의 하나가 얇은 트렌치 소자 분리(shallow trench isolation)이다. 얇은 트렌치 소자 분리는 반도체 소자 제조 공정 중 활성화(active) 영역을 분리시키기 방법이다. 이는 실리콘 위에 실리콘 산화막과 실리콘 질화막을 증착시킨 후 식각(etching)을 통해 실리콘까지 트렌치를 형성한 후 실리콘 산화막 갭-필(gap-fill)을 한 후 화학적 기계적 연마를 통해 평탄화시켜 원하는 활성화 영역을 확보하는 기술이다. 그러나 트렌치에 실리콘 산화막 갭-필(gap-fill)을 한 후 화학적 기계적 연마를 수행함에 따라 실리콘 산화막과 실리콘 질화막이 드러나게 된다. 이때 낮은 제거 선택비를 갖는 슬러리를 사용할 경우 실리콘 질화막의 제거량이 많아 질 것이다. 여기서 제거 선택비는 실리콘 산화막 제거 속도에 대한 실리콘 질화막의 제거 속도비를 의미한다. 실리콘 질화막의 손실은 필드 산화막(field oxide)의 두께의 변동을 야기 시키며 과-연마 여백(over-polishing margin)을 감소시킨다.

<4> 호살리(Hosali) 등의 미국 특허 제5,738,800호에 따르면, CMP 슬러리는 수성 매질, 연마제 입자, 계면활성제, 및 각각 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막과 착화되는 분리성 양자를 갖는 두 개 이상의 관능기를 갖는 착화제를 포함한다. 상기 특허에 따르면, CMP 슬러리 중에서 착화제와 함께 사용되는 계면활성제는 통상적인 계면활성제의 기능(즉, 미립자 분산체의 안정화)은 수행하지 않으나, 복합물 표면으로부터 실리콘 질화막을 제거하는 속도에는 영향을 미치는 것으로 여겨지고 있다. 계면활성제와 착화제 사이에서 일어나는 상호 화학작용은 설명되지 않았다.

상기 특허에 따르면, 슬러리 조성물은 종래의 CMP 슬러리 보다는 우수한 선택성을 나타내나, 단지 좁은 pH 범위(약 6 내지 약 7)내에서만 그러하였다.

<5> 그로버(Grover) 등의 미국 특허 제5,759,917호에는 집적 회로 및 반도체를 제조하는 동안 실리콘 질화막 필름 연마 방지층에 우선하여 과도하게 채워진 실리콘 산화막을 선택적으로 연마하기 위한 CMP 슬러리가 개시되어 있다. 그로버 등에 따르면 CMP 슬러리는 카복실산, 염 및 약 3 내지 11의 범위 내의 pH에서 가용성인 세륨 화합물을 포함한다. 상기 특허에 따르면, 약 5 내지 약 100의 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 제거 선택비를 얻을 수 있으나, 실시예 중에서 최고로 보고된 선택성은 34.89였고, 실질적으로 대부분의 실시예에서는 20 미만의 선택성이 얻어졌다.

<6> 한국 특허출원 제2000-074748호에서는 화학-기계적 연마에 의해 제품의 표면으로부터 실리콘 질화막에 우선하여 실리콘 산화막을 선택적으로 제거하는데 사용하기 위한, 카르복실산 관능기 및 아민 및 할로젠화물로부터 선택되는 제2관능기를 둘 다 갖는 유기 화합물(아미노산)과 연마제 입자를 포함하는 수성 슬러리를 개시하고 있으나, 선택비가 떨어지는 경향이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<7> 본 발명은 탈이온수, 연마입자, 연마 입자 분산제로 구성된 연마제 수용액과 제거 선택비를 높이기 위한 첨가제 수용액으로 폴리 카르복실산염, 카르복실산 폴

리머계 화합물과 합질소 유기 환상형 화합물, 아민계 첨가제 등으로 구성되어 있으며, 그 외 기타 pH조절제가 첨가된 연마 슬러리를 제공하고자 한다.

<8> 또한 본 발명은 이들로 구성된 슬러리를 이용하여 얇은 트렌치 소자 분리에 적용되는 높은 제거 선택비와 우수한 평탄도를 갖는 화학적 기계적 연마 슬러리를 제공하고자 한다.

【발명의 구성】

<9> 이하 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<10> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 화학적 기계적 연마용 슬러리는 탈이온수, 연마입자, 연마입자 분산제로 구성된 연마제 수용액과 제거 선택비를 높이기 위한 첨가제 수용액으로 구성되며, 산성을 나타내는 첨가제로서 카르복실산 폴리머계 화합물과 염기성 첨가제로서 합질소 유기 환상형 화합물, 아민계 화합물로 구성되어 있다. 그 외 기타 pH 조절제로 염산, 황산, 질산 용액과 수산화칼륨, 암모니아의 염기성 용액 등이 사용될 수 있다.

<11> 본 발명에 따른 연마제 수용액의 연마입자는 기계적 연마 기능을 수행한다. 슬러리 중에 사용되는 상기 연마입자는 CMP 슬러리에 통상적으로 사용되고 있는 다양한 연마입자 중 임의의 하나이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 통상적으로 사용되고 있는 연마입자로는 알루미늄, 세리아, 산화구리, 산화주석, 산화니켈, 산화망간, 실리카, 탄화 실리콘, 질화 실리콘, 티타니아, 탄화 티탄, 산화텅스텐,

이트리아, 지르코니아 및 이들의 조합을 포함하며, 본 발명의 바람직한 연마입자는 세리아, 알루미늄, 실리카 및 티타니아로 구성된 군으로부터 하나이상 선택된다.

<12> 상기 연마입자의 크기는 약 0.02 내지 약 1.0 마이크로미터 범위의 평균 크기를 갖는 것이 바람직하고, 최대 크기는 약 10 마이크로미터이다. 입자가 너무 작은 경우에는 슬러리의 연마 속도가 허용하지 못할 정도로 느릴 수 있고, 입자가 너무 큰 경우에는 연마될 입자의 표면에 용인할 수 없는 스크래치가 발생할 수 있으며, 입자가 응집되어 침강하여 용액이 두층으로 분리 될 수 있다.

<13> 연마입자는 이온, 미립자 및 유기물 등의 불순물이 대부분 제거된 탈이온수와 혼합되며, 탈이온화는 저항률이 5 ~ 18 MΩcm 정도를 나타내는 것이 바람직하다. 탈이온수와 혼합될 연마입자의 혼합 비율은 0.01 내지 30 중량%의 양으로 존재할 수 있으며, 0.5 내지 10 중량%가 바람직하다.

<14> 연마입자를 분산시키기 위한 분산제로는 계면활성제가 사용되며, 고분자 분산제, 수용성 음이온성 계면활성제, 수용성 비이온성 계면활성제, 수용성 양이온성 계면활성제 등이 사용된다. 계면활성제는 나트륨(Na), 칼륨(K) 등의 알칼리(alkali)금속 및 할로젠(halogen) 이온의 함유량이 10ppm이하로 조절되는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 분산제인 고분자 분산제는 폴리카르복실산암모늄염으로서, 폴리아크릴산 암모늄염, 폴리 메타아크릴산 암모늄염, 폴리 아크릴산 아민염, 폴리 메타아크릴산 아민염, 폴리(에틸렌-코-아크릴산) 암모늄염, 폴리(에틸렌-코-아크릴산) 아민염, 폴리(에틸렌-코-메타 아크릴산) 암모늄염, 폴리(에틸렌-코-메타 아크릴산) 아민염 중에 하나 이상 선택되어 사용된다. 계면 활성제 함량은

연마입자 함량 대비 0.1 ~ 10중량% 사용되며, 0.5 ~ 8중량% 가 바람직하다.

<15> 첨가제 수용액은 실리콘 질화막의 연마표면에 결합하여 입체적 장애 효과를 유발함으로써 연마입자의 접근을 막아 연마 속도를 선택적으로 억제하는 기능을 갖게 한다. 예를 들면 pH 6 ~ 8에서 산화막은 표면전하가 음이고 질화막은 표면전하가 양이므로 음이온성 첨가제를 사용하여, 질화막 층에 첨가제를 흡착시킴으로써 질화막 층의 연마속도를 떨어뜨릴 수 있다. 상기 첨가제 조성물은 산성인 폴리키크복산산 중합체와 염기성인 함질소 유기 환상 화합물, 아민계 화합물에서 선택적으로 구성된다.

<16> 상기 폴리카르복실산 중합체는 폴리(메타)아크릴산 호모중합체 및 공중합체이며, 표면전하가 양인 질화막에 대하여 흡착이 우수한 음이온성 화합물으로써, 종게는, 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리(에틸렌-코-아크릴산) 및 폴리(에틸렌-코-메타크릴산)로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되며, 수용액상에 쉽게 용해시키기 위해서는 1,000 내지 1,250,000의 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 분자량이 1,000 미만이면 입체 장애 효과가 떨어지고, 1,250,000을 초과하면 연마입자의 응집을 초래하는 문제점이 있다. 상기 카르복실산 폴리머계 화합물의 첨가량은 탈이온수와 첨가제로 구성된 첨가제 수용액 전체에 대해 0.001 내지 5 중량%의 범위인 것이 바람직하고, 상기 첨가량이 0.001 중량% 미만이면 첨가효과가 없으며, 5 중량%를 초과하면 카르복실산 폴리머계 화합물이 완전히 용해하지 않는 경향이 있다.

<17> 함질소 유기 환상형 화합물은 아크릴산 화합물과 질화막 사이에 흡착을 향상

시켜 질화막의 연마 속도를 감소시키며 선택비를 증가시키는 역할을 한다.

<18>

본 발명에서 바람직한 함질소 유기 환상형 화합물은 1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리올(시아누릭 에시드), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리클로라이드(시아누릭 클로라이드), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리싸이올(트리싸이오시아누릭 에시드), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리싸이올 소듐 솔트, 1,3,5-트리아진-2,4,7-트리싸이올 트리소듐 솔트 노나하이드레이트, 3,5,7-트리아미노-s-트리아졸로[4,3-a]-s-트리아진, 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리아릴록시-1,3,5-트리아진, 트리아릴-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리윈, 5-아자시터딘, 5-아자시토신, 4-아미노-1-β-D-아라비노퓨라노실-1,3,5-트리아진-2(1H)-윈, 시아누릭 플루오라이드, 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리아릴록시-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리페닐-1,3,5-트리아진, 2-클로로-4,6-디아미노-1,3,5-트리아진, 멜라민, 2,4,6-트리(2-피리딜)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(1'-아지리디닐)-1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진-3,5(2H,4H)-다이윈(6-아주라실), 6-아자-2-싸이민, 6-아자-2-싸이오싸이민, 6-아자-2-싸이오유리딘, 6-아자유라실, 3-아미노-5,6-디메틸-1,2,4-트리아진, 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진, 3-(2-피리딜)-5,6-비스(5-설포-2-퓨릴)-1,2,4-트리아진 디소듐 솔트 트리하이드레이트, 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진 p,p'-디설포닉에시드 모노소듐 솔트 하이드레이트, 5,6-디-2-퓨릴-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진으로 이루어진 군 중 하나 이상이 선택되어 사용된다. 첨가량은 탈이온수와 첨가제로 구성된 첨가제 수용액에 대하여 0.001 내지 4 중량%의 범위인 것이 바람직하고, 상기 첨가량이

0.001 중량% 미만이면 첨가효과가 없으며, 4 중량%를 초과하면 실리콘 산화막의 연마속도를 동시에 감소시켜 선택비를 감소시킨다.

<19> 또한, 본 발명에 따르면, 화학적 기계적 연마동안 탈이온수에 의해 수화된 실리콘 산화막과 연마 입자간에 화학적 결합이 형성된다. 그 다음, 연마패드의 물리적 힘에 의해 연마 입자와 화학적 결합을 한 수화된 실리콘 산화막이 표면으로부터 제거된다. 실리콘 산화막 수화 가속제인 아민계 화합물을 슬러리에 첨가하면 실리콘 산화막 표면에 흡착하여 실리콘 산화막 상위 층의 수화 속도를 향상시킬 수 있다. 이로 인하여 연마 입자와의 화학적 결합이 쉽게 이루어지며 결과적으로 실리콘 산화막의 제거 속도의 향상을 가져온다.

<20> 본 발명에 바람직한 아민계 화합물로는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 펜타하이드레이트, 테트라메틸암모늄 플루오라이드, 테트라메틸암모늄 플루오라이드 테트라하이드레이트, 테트라메틸암모늄 클로라이드, 테트라메틸암모늄 브로마이드, 테트라메틸암모늄 아이오다이드, 테트라메틸암모늄 나이트레이트, 테트라메틸암모늄 설페이트 하이드레이트, 테트라메틸암모늄 아세테이트, 테트라메틸암모늄 카보네이트, 테트라메틸암모늄 포메이트, 테트라메틸암모늄 실리케이트, 테트라메틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 테트라메틸암모늄 싸이오아세테이트, 테트라메틸암모늄 트리아세톡시보로하이드라이드, 테트라메틸암모늄 보로하이드라이드, 테트라메틸암모늄(1-하이드록시에틸리딘) 펜타카르보닐크로늄, 테트라메틸암모늄 헥사플루오로포스페이트, 테트라메틸암모늄 하이드로젠프탈레이트, 테트라메틸암모늄 하이드로젠설페이트로 이루어진 군 중 하나 이상

을 선택하여 한다. 상기 화합물의 사용량은 첨가제 수용액 전체에 대하여 0.001 내지 3 중량%의 범위로 첨가된다. 상기 첨가량이 0.001 중량% 미만이면 첨가효과가 없으며, 3 중량%를 초과하면 첨가제 수용액이 알칼리화되어 연마제 수용액과 혼합 사용 시 pH 6 ~ 8의 범위를 벗어남으로써 선택적인 연마 특성을 부여하기가 어렵다. 제조된 용액의 pH는 입자의 분산에 매우 중요한 역할을 하므로 추가적으로 pH를 조절하기 위해서는 염산, 황산, 질산 용액과 수산화칼륨, 암모니아의 염기성 용액을 사용한다.

<21> 한편, 상기 연마제 수용액과 첨가제 수용액은 연마 특성에 따라 적정량의 탈이온수와 함께 혼합하여 사용 되며, 연마제 수용액 100 중량부 대비 첨가제 수용액은 50 내지 300 중량부, 탈이온수 0 내지 500 중량부로 사용한다.

<22> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보는 바, 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<23> [실시예 1]

<24> 탈이온수에 60 nm의 평균 입경을 갖는 세리아 입자 5 중량%와 세리아 대비 2 중량%의 폴리아크릴산 암모늄염 분산제를 혼합하여 세리아 수용액을 제조한다.

<25> 또한 탈이온수에 폴리아크릴산 고분자를 1.5 중량% 첨가한 첨가제 수용액을 제조한다. 제조된 슬러리에 pH 조절제인 KOH를 첨가하여 pH를 7.0으로 조절한다. 제조된 세리아 수용액 100 중량부 대비 첨가제 수용액 300 중량부 및 탈이온수 300

중량부를 혼합하여 사용한다. 혼합된 슬러리는 TEOS 전구체 화학 증착법에 의해 도포된 1.0 마이크론의 실리콘 산화막 필름층을 갖는 블랭킷 실리콘 웨이퍼(6 inch 직경)를 GNP사 제작 CMP 연마장비에서 로텔 SUVA IV패드를 이용하여 연마하였다. 연마 조건은 3.5 psi의 하강 압력, 테이블 속도 60 rpm, Head 속도 60 rpm 에서 20 °C의 온도 및 150 cc/min의 슬러리 유속에서 1분간 연마 하였다. CMP에 의해 실리콘 웨이퍼의 표면으로부터 제거된 실리콘 산화막의 양을 광학 간섭계로 측정하여 분 당 제거되는 실리콘 산화막의 Å으로 제거 속도를 측정하였다.

<26> 저압 화학 증착법에 의해 도포된 0.3 마이크론의 실리콘 질화막 필름층을 갖는 블랭킷 실리콘 웨이퍼(6 inch 직경)를 상기 CMP연마기에서 동일 슬러리로 연마 하였다. CMP에 의해 실리콘 웨이퍼의 표면으로부터 제거된 실리콘 질화막의 양을 광학 간섭계로 측정하여 분 당 제거되는 실리콘 질화막의 Å으로 제거 속도를 측정 하였다. 연마 속도 및 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 선택성을 하기의 표 1에 나타내었다.

<27> [실시예 2]

<28> 탈이온수에 60 nm의 평균 입경을 갖는 세리아 입자 5 중량%와 세리아 대비 2 중량% 의 폴리 아크릴산 암모늄염계 분산제를 혼합하여 세리아 수용액을 제조한다.

<29> 탈이온수에 폴리 아크릴산 고분자를 1.5 중량% 첨가한 수용액을 제조한다. 또한 함질소 유기 환상형 화합물인 트리아진을 2 중량% 첨가한다. 제조된 세리아 용액 및 첨가제 수용액에 대한 혼합 조건과 연마 조건은 실시예 1과 동일하다며,

그 결과를 표1에 나타내었다.

<30> [실시에 3]

<31> 탈이온수에 60 nm의 평균 입경을 갖는 세리아 입자 5 중량%와 세리아 대비 2 중량%의 폴리 아크릴산 암모늄염계 분산제를 혼합하여 세리아 수용액을 제조한다.

<32> 탈이온수에 폴리 아크릴산 고분자 1.5 중량%, 함질소 유기 환상형 화합물로서 트리아진 화합물을 2 중량%, 아민계 화합물로서 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 1 중량% 첨가한다. 혼합물의 pH는 염산을 이용하여 pH 7이 되도록 조절한다. 각 제조된 세리아 용액 및 첨가제 수용액에 대한 혼합 조건과 연마 조건은 실시예 1과 동일하며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<33> [비교예]

<34> 탈이온수에 60 nm의 평균 입경을 갖는 세리아 입자 5 중량%와 세리아 대비 2 중량%의 폴리아크릴산 암모늄염 분산제를 혼합하여 세리아 수용액을 제조한다.

<35> 제조된 슬러리에 pH 조절제인 KOH를 첨가하여 pH를 7.0으로 조절한다. 제조된 세리아 수용액 100중량부에 대해 탈이온수 600중량부를 혼합하여 실시예 1과 동일한 연마조건을 연마한 한후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

【표 1】

항목	비교예	실시예 1	실시예 2	실시예 3
폴리아크릴산 고분자(중량%)	-	1.5	1.5	2.0
트리아진(중량%)	-	-	2	2
테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(중량%)	-	-	-	1
슬러리 pH	7	7	7	7
HDP-산화막 제거 속도 (Å/min)	2200	1500	1600	2100
실리콘 질화막 제거속도 (Å/min)	500	60	35	36
선택비	4.4: 1	25 : 1	46 : 1	58 : 1

<37> 상기 표 1로부터 첨가제인 폴리아크릴산 고분자를 첨가한 실시예 1의 슬러리가 비교예에 비하여 제거 선택비가 향상된 연마 결과를 나타내었다. 그러나 폴리아크릴산 고분자계 화합물만을 첨가하는 것으로 원하는 선택비를 얻을 수 없었으며, 더욱이 실리콘 산화막의 제거 속도는 낮고 실리콘 질화막의 제거 속도가 높아 선택비가 낮은 경향을 보였다.

<38> 실시예 2에서는 함질소 유기 환상형 화합물을 첨가함으로써 실시예 1에 비하여 질화물의 연마 속도를 낮추고, 선택비를 높일 수 있었다.

<39> 실시예 3에서는 실리콘 산화막 수화 가속제인 아민계 화합물을 슬러리에 첨가하여 실리콘 산화막 상위 층의 수화 속도를 향상시켰다. 이로 인하여 연마 입자와의 화학적 결합이 쉽게 이루어지며 결과적으로 실리콘 산화막의 제거 속도를 향

상시킬 수 있었다.

【발명의 효과】

<40> 앞에서 살펴 본 바와 같이, 본 발명에 따른 화학적 기계적 연마 슬러리는 제거 선택비를 높이기 위해 폴리아크릴산계 고분자 화합물이 포함된 상태에서 선택비에 가장 큰 영향을 주는 질화막의 연마 속도를 낮추기 위하여 함질소 화합물을 사용하였고, 실리콘 산화막 수화 가속제인 아민계 화합물을 함께 첨가하여 실리콘 질화막에 대한 실리콘 산화막의 제거 선택비가 현저히 향상되는 효과가 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

트렌치 소자 분리용 화학적 기계적 연마 슬러리에 있어서,

상기 슬러리는 탈이온수, 연마입자, 연마입자 분산제로 구성된 연마제 수용액과 제거 선택비를 높이기 위한 첨가제 수용액으로 구성되며,

연마제 수용액 100중량부 대비 첨가제 수용액 50 내지 300 중량부로 혼합된 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

연마제 수용액은 탈이온수, 연마입자 0.01 내지 30 중량% 및 계면 활성제를 연마입자 함량 대비 0.1 ~ 10 중량%로 구성되는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

【청구항 3】

제 2항에 있어서, 첨가제 수용액은 첨가제 수용액은 탈이온수와 폴리(메타)아크릴산 계 중합체 0.001 내지 5 중량%, 함질소 유기 환상형 화합물 0.001 내지 4 중량%, 아민계 화합물 0.001 내지 3 중량%로 구성되는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

【청구항 4】

제 3항에 있어서,

상기 연마입자는 세리아(ceria), 알루미나(alumina), 실리카(silica) 및 티타니아(titania)로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

【청구항 5】

제 4항에 있어서,

상기 연마입자는 0.002 내지 10마이크로미터의 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

【청구항 6】

제 3항에 있어서,

계면 활성제는 폴리아크릴산 암모늄염, 폴리 메타 아크릴산 암모늄염, 폴리아크릴산 아민염, 폴리 메타 아크릴산 아민염, 폴리(에틸렌-코-아크릴산) 암모늄염, 폴리(에틸렌-코-아크릴산) 아민염, 폴리(에틸렌-코-메타 아크릴산) 암모늄염, 폴리(에틸렌-코-메타 아크릴산) 아민염 중에 하나 이상 선택되어 사용되는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

【청구항 7】

제 6항에 있어서,

계면활성제의 분자량은 1,000 내지 1,250,000인 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

【청구항 8】

제 3항에 있어서,

폴리(메타)아크릴산계 중합체는 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리(에틸렌-코-아크릴산) 및 폴리(에틸렌-코-메타크릴산)로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되어 사용되는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

【청구항 9】

제 3항에 있어서,

함질소 유기 환상형 화합물은 1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리올(시아누릭 에시드), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리클로라이드(시아누릭 클로라이드), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리싸이올(트리싸이오시아누릭 에시드), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리싸이올 소듐 솔트, 1,3,5-트리아진-2,4,7-트리싸이올 트리소듐 솔트 노나하이드레이트, 3,5,7-트리아미노-s-트리아졸로[4,3-a]-s-트리아진, 1,3,5-트리

아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리아릴록시-1,3,5-트리아진, 트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리원, 5-아자시티딘, 5-아자시토신, 4-아미노-1-β-D-아라비노푸라노실-1,3,5-트리아진-2(1H)-원, 시아누릭
 플루오라이드, 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리아릴록시-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리페닐-1,3,5-트리아진,
 2-클로로-4,6-디아미노-1,3,5-트리아진, 펠라민, 2,4,6-트리(2-피리딜)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(1'-아지리디닐)-1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진-3,5(2H,4H)-다이원(6-아주라실), 6-아자-2-싸이민, 6-아자-2-싸이오싸이민, 6-아자-2-싸이오유리딘, 6-아자유라실, 3-아미노-5,6-디메틸-1,2,4-트리아진, 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진, 3-(2-피리딜)-5,6-비스(5-설포-2-퓨릴)-1,2,4-트리아진 디소듐 솔트 트리하이드레이트, 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진 p,p'-디설포낙에시드 모노소듐 솔트 하이드레이트, 5,6-디-2-퓨릴-3-(2-피리딜)-1,2,4-트리아진로 이루어진 군으로부터 하나 이상이 선택되어 사용되는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

【청구항 10】

제 3항에 있어서,

아민계 화합물로는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 펜타하이드레이트, 테트라메틸암모늄 플루오라이드, 테트라메틸암모늄 플루오라이드 테트라하이드레이트, 테트라메틸암모늄 클로라이드, 테트라메틸암

모늄 브로마이드, 테트라메틸암모늄 아이오다이드, 테트라메틸암모늄 나이트레이트, 테트라메틸암모늄 설페이트 하이드레이트, 테트라메틸암모늄 아세테이트, 테트라메틸암모늄 카보네이트, 테트라메틸암모늄 포메이트, 테트라메틸암모늄 실리케이트, 테트라메틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 테트라메틸암모늄 싸이오아세테이트, 테트라메틸암모늄 트리아세톡시보로하이드라이드, 테트라메틸암모늄 보로하이드라이드, 테트라메틸암모늄(1-하이드록시에틸리딘) 펜타카르보닐크로뮴, 테트라메틸암모늄 헥사플루오로포스페이트, 테트라메틸암모늄 하이드로젠프탈레이트, 테트라메틸암모늄 하이드로젠설페이트 이루어진 군 중 하나 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 슬러리.

【청구항 11】

제 1항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 화학적 기계적 연마슬러리는 탈이온수를 연마제 수용액 대비 500중량부까지 첨가하는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

【청구항 12】

제 1항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

화학적 기계적 연마 슬러리는 pH가 6 내지 8의 범위를 갖도록 염산, 황산, 질산, KOH, 암모니아 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용하여 조절하는 것을

특징으로 하는 화학적 기계적 연마 슬러리.